

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

13.9.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

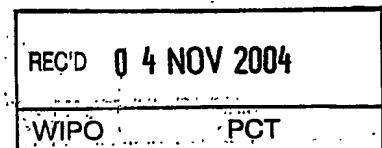
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月10日

出願番号  
Application Number: 特願2003-352219

[ST. 10/C]: [JP2003-352219]

出願人  
Applicant(s): クラリアント ジャパン 株式会社



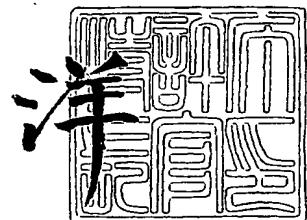
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八 川



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 14436001  
**【提出日】** 平成15年10月10日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** G03F  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内  
**【氏名】** 田代 裕治  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都文京区本駒込2-28-8 文京グリーンコート センターオフィス9F クラリアントジャパン株式会社内  
**【氏名】** 青木 宏幸  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内  
**【氏名】** 石川 智規  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 397040605  
**【住所又は居所】** 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート センターオフィス9階  
**【氏名又は名称】** クラリアント ジャパン株式会社  
**【代理人】**  
**【識別番号】** 100075812  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 吉武 賢次  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100091487  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 中村 行孝  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100094640  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 紺野 昭男  
**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100107342  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 横田 修孝  
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 087654  
**【納付金額】** 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 特許請求の範囲 1  
**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

ケイ素含有ポリマーを含んでなるエッチングストッパー層形成用組成物であつて、組成物に含有されるケイ素含有ポリマーに含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれることを特徴とする、エッチングストッパー層形成用組成物。

**【請求項2】**

ケイ素含有ポリマーが、ジシリルベンゼン構造を有する化合物と、芳香族基を有する化合物とを重合させたものである、請求項1に記載のエッチングストッパー層形成用組成物。

**【請求項3】**

ケイ素含有ポリマーを硬化させて得られるジシリルベンゼン構造を含んでなるケイ素含有材料であつて、ケイ素含有材料に含有されるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれることを特徴とする、エッチングストッパー層形成用ケイ素含有材料。

**【請求項4】**

請求項3に記載のエッチングストッパー層形成用ケイ素含有材料をエッチングストッパー層として含んでなる、半導体装置。

**【請求項5】**

基板上に絶縁層とエッチングストッパー層とを形成させ、その絶縁層の一部をドライエッチングにより除去し、形成された溝または孔に導電性材料を充填する工程を含んでなる半導体装置の製造法であつて、前記エッチングストッパー層が、ケイ素含有ポリマーを含んでなり、そのケイ素含有ポリマーに含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%以上のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれるものである組成物を硬化させて前記エッチングストッパー層を形成させることを含んでなることを特徴とする、半導体装置の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】エッティングストッパー層形成用組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置を製造するための組成物、その組成物を用いた半導体装置の製造法、およびその組成物を用いて製造した半導体装置に関するものである。より詳しくは、ダマシン法による半導体装置を製造する際にエッティングストッパー層を形成させるためのエッティングストッパー層形成組成物、その組成物を用いた半導体装置の製造法、およびその組成物を用いて製造した半導体装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体装置の集積化に対するニーズが高まっており、そのデザインルールは微細化の一途をたどっている。このため、半導体装置の構造はより複雑になるとともに、動作速度の高速化と消費電力の低減が要求されている。このようなニーズに応えるべく、従来の半導体装置製造法に代えて、ダマシン法による半導体装置製造方法が提案されている。ダマシン法では、従来の配線材料に用いられていたアルミニウムに代えて、銅を用いることができるため、半導体装置の動作速度の高速化と消費電力の低減を達成することができる。

【0003】

ダマシン法は、基板上の絶縁膜に、エッティングなどで配線のためのトレチやビアを形成させ、そのトレチやビアに銅などの配線材料を埋め込んで半導体装置を製造する方法である。ダマシン法は、形成させようとする構造から、シングルダマシン法やデュアルダマシン法、トレチまたはビアのいずれを先に形成させるかでトレチファースト法やビアファースト法に分類される。しかし、いずれの方法においても、ビアあるいはトレチを形成させるときに、一定の深さのビアまたはトレチをエッティングにより形成するために、エッティングストッパー層を設けて深さを制限している。

【0004】

ダマシン法におけるパターンの形成方法の一例を図を参照しながら説明すると以下の通りである。

【0005】

図1 (a) に示すように、シリコンなどの基板(図示せず) 上に絶縁膜101を形成させる。この絶縁膜上に配線素子102を形成させ、それを覆うように絶縁膜103を形成させる。続いてその上に、エッティングストッパー層104を形成させる(図1 (b))。続いてこのエッティングストッパー層に例えればリソグラフィー法などで接続孔となる開口105を形成させる(図1 (c))。さらにその上に絶縁層106を形成させた後(図1 (d))、ドライエッティングによりビア107およびトレチ108を形成させる(図1 (e))。このとき、表面の絶縁層106はエッティングにより除去されるが、エッティングストッパー層はエッティング速度が遅いため、その下にある絶縁層103は除去されない。絶縁層103の、開口部105の下にある部分だけが除去されてビア107が形成される。このように形成されたビアおよびトレチの内壁を、必要に応じてバリアメタル層で覆った後、銅などの配線材料をビアおよびトレチに埋め込み、表面を化学的機械的研磨によって研磨してプラグを形成させる(デュアルダマシン法)。

【0006】

この例ではエッティングストッパー層をひとつだけ使用しているが、必要に応じて絶縁層106を形成させた後、その上にもうひとつのエッティングストッパー層を形成させることもできる。

【0007】

このようなダマシン法による半導体素子の製造に用いる絶縁材料としては、従来、半導体素子の低誘電率化をはかるために素子を構成する主な材料として有機材料やフッ素含有シリケートガラスなどが使用されてきた。しかし、エッティングストッパー層に用いる材料

としては、これらの絶縁材料に対してエッチング耐性が相対的に高い必要がある。すなわち、エッチングストッパー層がエッチングされる速度に対する絶縁材料がエッチングされる速度の比（選択比という）が大きい必要がある。このような要求に対して、前記の有機材料等は十分なエッチング耐性を備えておらず、十分な選択比が得られないため、従来はエッチングストッパー層形成用材料として誘電率の高い酸化ケイ素、窒化ケイ素などの酸化膜や窒化膜を使用していた（例えば特許文献1または特許文献2）。この結果、従来の半導体素子は、素子全体の誘電率を下げることが困難であった。

#### 【0008】

このような観点から、半導体素子の構造を改良することで、半導体装置全体の誘電率を下げようとする方法が提案されている（特許文献3）。しかし、この方法では製造工程そのものを変える必要があり、従来の製造工程をそのまま使用することが困難である。

【特許文献1】特開2001-102359号公報

【特許文献2】特開2003-15295号公報

【特許文献3】特開2000-349151号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

このように、従来、高いドライエッチング耐性と低誘電率とを両立したエッチングストッパー層は知られおらず、半導体装置全体の低誘電率化を図るためにには、ドライエッチング耐性が高く、かつ誘電率が低いエッチングストッパー層、またはそれを形成させるための組成物が望まれていた。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明によるエッチングストッパー層形成用組成物は、ケイ素含有ポリマーを含んでなるエッチングストッパー層形成用組成物であって、組成物に含有されるケイ素含有ポリマーに含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれること、を特徴とするものである。

#### 【0011】

また、本発明のエッチングストッパー形成用ケイ素含有材料またはエッチングストッパー層は、前記したエッチングストッパー層形成用組成物を硬化させて得られるものである。

#### 【0012】

さらに本発明の半導体装置の製造法は、基板上に絶縁層とエッチングストッパー層とを形成させ、その絶縁層の一部をドライエッチングにより除去し、形成された溝または孔に導電性材料を充填する工程を含んでなる半導体装置の製造法であって、前記エッチングストッパー層が、前記のエッチングストッパー層形成用組成物を硬化させて前記エッチングストッパー層を形成させることを含んでなること、を特徴とするものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明によれば、ダマシン法などに適用が可能な、誘電率が低く、層間絶縁膜をエッチングする条件においてドライエッチング耐性が高いエッチングストッパー層を形成させるための組成物が提供される。

#### 【0014】

さらに、本発明による組成物を用いて形成されたエッチングストッパー層は、エッチングに用いるエッチングガスを変更することによって、各種の材料に対する選択比を変化させることができる。具体的には、エッチングストッパー層そのものをエッチングにより加工しようとする場合には、エッチングガスを適切に選択することで通常用いられるハードマスク材料であるSiO<sub>2</sub>やSiNに対する選択比を大きくすることができ、また別のエッチングガスを選択することで絶縁層の材料、例えばメチルシルセスキオキサン、に対する選択比を1に近づけて、同等のエッチング速度で同時に加工することもできる。すなわち、

ち、本発明による組成物を用いて形成されたエッチングストッパー層は、単にエッチングストッパー層として利用されるばかりでなく、半導体装置製造の種々の状況に応じて、適宜対応することが可能なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

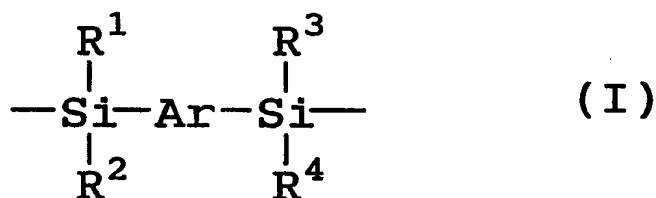
【0015】

本発明において、エッチングストッパー層形成用組成物は、ジシリルベンゼン構造を含んでなるケイ素含有ポリマーを含んでなる。ここでジシリルベンゼン構造とはベンゼン環にケイ素が2つ結合した構造である。なお、このような構造を含む化合物または重合体を「シリルベンゼン」と呼称することもある。

【0016】

本願発明におけるジシリルベンゼン構造を構成するベンゼン環は複核の芳香族環の一部であってもよい。このようなジシリルベンゼン構造のうち、好ましいのは下記の構造(I)のものである。

【化1】

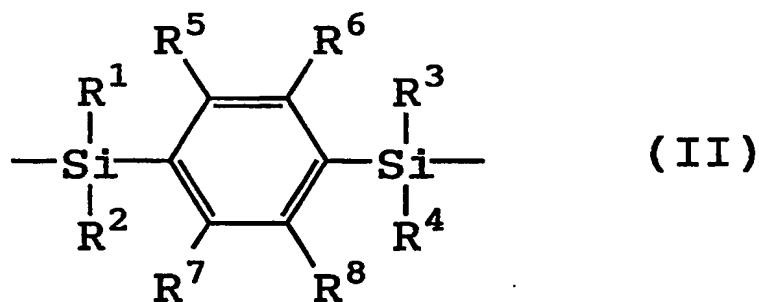


ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素、アルキル基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル基、アルケニル基、好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルケニル基、シクロアルキル基、好ましくはC<sub>7</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルキル基、アリール基、好ましくはC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール基、アラルキル基、好ましくはC<sub>7</sub>～C<sub>11</sub>アラルキル基、アルキルアミノ基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルアミノ基、アルキルシリル基、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルシリル基からなる群から選ばれるものであり、Arはアリール基、好ましくはフェニレン基、である。

【0017】

さらに、本発明におけるジシリルベンゼン構造は、下記の構造(II)であるものがより好ましい。

【化2】



ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は(I)式と同じであり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル基、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルコキシド基、およびC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アミノ基からなる群から選ばれるものである。

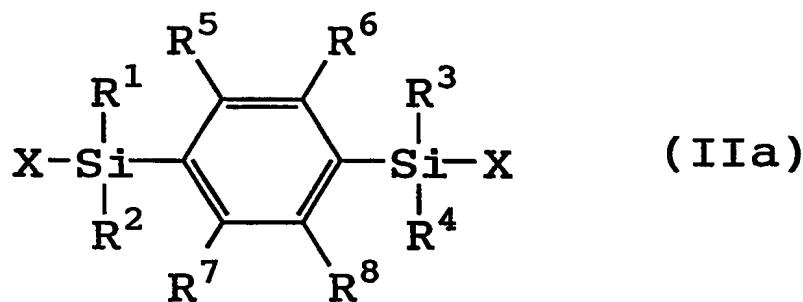
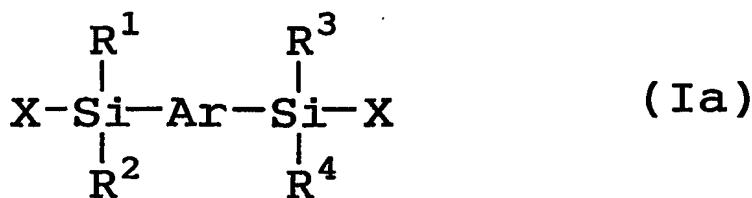
【0018】

このようなケイ素含有ポリマーのうち、好ましいものは、ジシリルベンゼン構造を有するシラザンポリマーまたはシロキサザンポリマーである。

【0019】

このようなケイ素含有ポリマーは、ポリマーの構造中にジシリルベンゼン構造を形成させることのできる任意のモノマーを重合させることにより得ることができる。そのひとつ的方法は、ジシリルベンゼン構造を有するモノマーを重合させる方法である。そのような

モノマーとしては、下記(Ia)のものが好ましく、(IIa)のものがより好ましい。  
【化3】



ここでR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は(Ii)式と同じであり、Xはそれぞれ異なってもよいハロゲン原子、または水酸基である。

#### 【0020】

このようなモノマーとしては、1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ヒドロキシジメチルクロロシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジエチルクロロシリル)ベンゼンなどが挙げられる。

#### 【0021】

本発明において用いられるケイ素含有ポリマーを合成する場合、前記モノマーを2種類以上を混合して重合させることもできる。

#### 【0022】

このようなモノマーは、任意の方法で製造することができるが、具体的には  
(A) ジハロゲン化シランと、芳香族グリニヤール試薬とのグリニヤール反応  
(B) ジアシル芳香族と、ジハロゲン化シランとの脱カルボニル反応  
などにより製造することができる。

#### 【0023】

本発明による組成物は、前記のジシリルベンゼン構造を有するケイ素含有ポリマーを含むことが必須であるが、本発明による組成物を用いてエッティングストッパー層を形成させたときに、エッティングストッパー層そのものの加工性を改善するために、ケイ素含有ポリマーの炭素含有量が高いことが好ましい。すなわち、ケイ素含有ポリマーの炭素含有率を高くすることにより、SiO<sub>2</sub>などのハードマスクに用いられる無機質材料とのエッティングの選択比をより大きくすることができる。このため、モノマーとして脂肪族炭化水素基よりも芳香族基を含むことが好ましく、フェニル基を含むことがより好ましい。すなわち、ケイ素含有ポリマーが、ジシリルベンゼン構造の他に芳香族基を有する構造であることが好ましい。具体的な炭素含有量は、目的とするエッティングストッパー層に求められる性質やエッティング条件などに左右されるが、一般的には、炭素含有量が30重量%以上であることが好ましく、55重量%以上であることがより好ましい。

#### 【0024】

また、本発明において用いられるケイ素含有ポリマーは、前記のジシリルベンゼン構造を有するモノマーに他のモノマーを組み合わせて形成させることもできる。特に、ジシリルベンゼン構造を有するモノマーが単重合しにくいものである場合、前記モノマーを連結するためのモノマーを重合させることが有効である。このような場合には二官能性または三官能性のモノマーを用いてジシリルベンゼン構造を有するモノマーと共に重合させること

で十分な重合度を有するポリマーを形成させることができる。このようなモノマーは、前記のジシリルベンゼン構造を有するモノマーと重合可能であり、本発明の効果を損なわないものであれば任意のものを用いることができる。具体的には、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルヒドロジクロロシランなどのハロゲン化シランが挙げられる。

#### 【0025】

本発明において用いられるケイ素含有ポリマーはジシリルベンゼン構造を含むものである。そして、そのジシリルベンゼン構造が一定量よりも多く含まれている必要がある。すなわち、本発明における組成物に含まれるすべてのケイ素を基準にして、5～100モル%、好ましくは20～60モル%、のケイ素が、前記ケイ素含有ポリマー中のジシリルベンゼン構造に含まれることが必要である。

#### 【0026】

また、本発明による組成物が含んでなるケイ素含有ポリマーの数平均分子量は、被膜形成性を保つために700以上であることが好ましく、1,000以上であることがより好ましく、組成物の粘度を取り扱いやすい範囲に保つために100,000以下であることが好ましく、10,000以下であることがより好ましい。

#### 【0027】

また、本発明による組成物が含む成分およびその配合割合、ならびにケイ素含有ポリマーを構成するモノマーの種類にも依存するが、ケイ素含有ポリマーを構成するモノマーのうち、ジシリルベンゼン構造を有するモノマーが、10モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましい。

#### 【0028】

この条件を満たすのであれば、組成物は上記のジシリルベンゼン構造を有するポリマー以外のポリマーを含むこともできる。

#### 【0029】

本発明によるエッティングストッパー層形成用組成物は、前記のポリマーの他に溶剤やその他の添加剤を含むことができる。

#### 【0030】

本発明による組成物は、前記のポリマーの他に、一般に溶剤を含んでなる。この溶剤としては前記のポリマーを均一に溶解または分散できるものが選択される。このようなポリマーとしては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などから選択されるが、好ましくはキシレン、トルエン、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサンなどが挙げられる。

#### 【0031】

また、本発明によるエッティングストッパー層形成用組成物は、必要に応じてその他の添加剤を含むことができる。このような添加剤としては、架橋剤、具体的にはテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなど、が挙げられる。

#### 【0032】

本発明のエッティングストッパー層形成用組成物は、加熱することにより硬化してエッティングストッパー層の形成に適したケイ素含有材料となる。通常、基材等に塗布して、ホットプレート上または加熱炉にて過熱するのが一般的であるが、加熱温度は一般に250～500℃、好ましくは350～450℃、であり、加熱時間は一般に10～60分、好ましくは30～50分、である。この加熱条件は用いる組成物の組成やケイ素含有モノマーの種類によって変化する。

#### 【0033】

前記の組成物を加熱により硬化させたケイ素含有材料は、通常、硬化前のポリマー構造がほとんど変化せずに残っている。したがって、硬化後のケイ素含有材料に含有されるすべてのケイ素のモル数を基準にして、5～100モル%のケイ素がジシリルベンゼン構造に含まれる。このケイ素含有材料は、ドライエッティング耐性が高く、誘電率が低いという特徴を有する。特に、比誘電率は従来用いられていたエッティングストッパー層に用いられ

ていた材料（8程度）に対して低く、一般に3.5以下、特に2.8～3.2、であり、半導体装置の低誘電率化に大きく寄与する。このために、本発明によるエッティングストッパー層は半導体装置のエッティングストッパー層として非常に有用な材料である。

#### 【0034】

本発明によるエッティングストッパー層形成用組成物は、半導体装置の製造過程、特にダマシン法、において、エッティングストッパー層を形成させるために用いられる。このエッティングストッパー層形成用組成物を用いた半導体装置の製造法は、基板上に絶縁層とエッティングストッパー層とを形成させ、その絶縁層の一部をドライエッティングにより除去し、形成された溝または孔に導電性材料を充填する工程を含んでなる半導体装置の製造法において、前記のエッティングストッパー層形成用組成物を用いてエッティングストッパー層を形成させるものである。

#### 【0035】

この製造法において、エッティングストッパー層を形成させる工程以外の工程は、公知の任意の方法を組み合わせることができる。本発明による半導体装置の製造法は、ジシリルベンゼン構造を有するケイ素含有ポリマーを含んでなる組成物を用いてエッティングストッパー層を形成させる工程に特徴を有するものである。

#### 【0036】

そのエッティングストッパー層の形成方法は、基板表面またはその上に形成された絶縁膜等の上に、前記のエッティングストッパー層形成用組成物を、塗布し、硬化させることからなる。

#### 【0037】

エッティングストッパー層形成用組成物の塗布方法は、任意であり、スピントロート、ディップコート、カーテンコートなどの任意の方法で行うことができるが、スピントロートにより塗布を行うことが好ましい。

#### 【0038】

基板上に塗布された組成物は、必要に応じてベーキングを行って過剰な溶剤を除去した後、加熱して硬化させる。ベーキングを行う場合には溶媒に応じて、100～250℃程度で1～5分程度のベーキングを行う。ベーキングを行った場合でも硬化のための加熱条件は前記したものと同様である。

#### 【0039】

このように、本発明によるエッティングストッパー層形成用組成物を用いて形成させたエッティングストッパー層は、優れたドライエッティング耐性と低誘電率とを達成するものである。例えば、従来、エッティングストッパー層として用いられていた窒化ケイ素または酸化形素と同等以上のドライエッティング耐性を有している。さらに誘電率においては、従来の窒化ケイ素が比誘電率が8程度であったのに対して、本発明によるエッティングストッパー層形成用組成物により形成されたエッティングストッパー層は、比誘電率が3程度となり、従来のエッティングストッパー層に比べて著しい低誘電率を達成できるものである。

#### 【比較合成例1】

#### 【0040】

温度-5℃の恒温槽内に設置した1リットルの反応容器内を乾燥窒素で置換した後、乾燥ピリジン400mlを入れ、その温度が一定になるまで保持した後、攪拌しながらフェニルトリクロロシラン(PhSiCl<sub>3</sub>)105.75gを徐々に加えた。

#### 【0041】

次いで、温度が一定になったことを確認してから、蒸留水4.5gを含む含水ピリジン400mlを約30分かけてゆっくりと添加した。このとき、温度の上昇が認められた。反応終了後、所定の温度に達した後、反応混合物中にアンモニアガスを吹き込んだ。

#### 【0042】

反応終了後約1時間攪拌し、次いで窒素雰囲気下で加圧濾過して濾液750mlを得た。

#### 【0043】

この濾液に乾燥キシレン約1000mlを加え、減圧下で溶媒を除去したところ、63gの固体ポリマーが得られた。このポリマーの数平均分子量をGPCで測定したところ900であった。また、重量平均分子量は2600であった。このポリマーをFT-IRで測定したところ、波数 $3366\text{ cm}^{-1}$ に基づく吸収、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環のC-Hに基づく吸収、 $1020\text{ cm}^{-1}$ 付近にSi-O-Siに基づく吸収、 $1400\text{ cm}^{-1}$ 付近にSi-Phに基づく吸収が確認された。

#### 【0044】

さらに $^{29}\text{Si}$ -NMR分析から、テトラメチルシラン基準で、 $-31\text{ ppm}$ にPhSiN<sub>3</sub>のシグナル、 $-40\sim-50\text{ ppm}$ にかけてPhSiN<sub>2</sub>Oのシグナル、 $-55\sim-65\text{ ppm}$ にかけてPhSiNO<sub>2</sub>のシグナル、 $-70\sim-80\text{ ppm}$ にかけてPhSiO<sub>3</sub>のシグナルが観測された。

#### 【0045】

FT-IRおよび $^{29}\text{Si}$ -NMRの結果から、この比較ポリマーAは主鎖に-(PhSiN<sub>3</sub>)-、-(PhSiN<sub>2</sub>O)-、-(PhSiNO<sub>2</sub>)-、および-(PhSiO<sub>3</sub>)-を有するフェニルシリカザンポリマーであることが同定された。また、このポリマーAは、ジシリルベンゼン構造を有していないことがわかった。

#### 【合成例1】

#### 【0046】

原料として、フェニルトリクロロシラン(PhSiCl<sub>3</sub>)105.75gおよび1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン39.4gを用いた他は比較合成例1と同様の方法で合成を行ったところ、約63gの高粘性のポリマー1が得られた。

#### 【0047】

このポリマー1の分子量を測定したところ、数平均分子量1500、重量平均分子量4000であった。

#### 【0048】

このポリマー1のFT-IRを測定したところ、比較合成例1で得られたポリマーAで観測された吸収の他に、 $780\text{ cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環の隣接水素に基づく吸収が観測された。このベンゼン環の隣接水素は1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン、すなわちジシリルベンゼン構造、に由来するものである。この観測結果より、ポリマー1中に1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼンが導入されていることがわかった。また、このポリマー1において、ジシリルベンゼン構造に含まれるケイ素は、ポリマー1に含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、37モル%であった。

#### 【合成例2】

#### 【0049】

恒温槽内に設置した反応容器を乾燥窒素で置換した後、キシレン1000mlにフェニルトリクロロシラン(PhSiCl<sub>3</sub>)47g、ジフェニルジクロロシラン(Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)56g、メチルジクロロシラン(MeSiHC<sub>12</sub>)3.8g、および1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン50gを溶解させたものを投入した。次に、反応容器内温度を-5℃に設定し、溶液温度が所定温度に到達した後、水13gをピリジン1000mlに溶解させた水とピリジンとの混合溶液を約30ml/分の速度で反応容器内に注入した。このとき、注入と共にハロシランと水との反応が起こり、容器内温度が-2℃まで上昇した。水とピリジンとの混合溶液の注入が終了した後、1時間攪拌した。その後、未反応のクロロシランを完全に反応させる目的でアンモニアを2N1/分の速度で30分間注入し攪拌した。アンモニアの注入と共に塩化アンモニウムの白色沈殿の生成が確認された。反応終了後、乾燥窒素を吹き込んで未反応のアンモニアを除去した後、窒素加圧下で溶媒置換したところ、100gの透明な高粘性のポリマー2が得られた。

#### 【0050】

得られたポリマー2の数平均分子量は2100であった。このポリマー2をFT-IRで測定したところ、波数 $3350\text{ cm}^{-1}$ 付近にNH基に基づく吸収、 $2160\text{ cm}^{-1}$ 付近にSi-Hに基づく吸収、 $1140\text{ cm}^{-1}$ 付近付近にSi-Phに基づく吸収、3

000 cm<sup>-1</sup>付近にベンゼン環のC-Hに基づく吸収、1060~1100 cm<sup>-1</sup>にSi-Oに基づく吸収、および780 cm<sup>-1</sup>にベンゼン環の隣接水素に基づく吸収が確認された。また、このポリマー1において、ジシリルベンゼン構造に含まれるケイ素は、ポリマー2に含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、44モル%であった。また、このポリマー2の炭素含有量は55重量%であった。

### [合成例3]

#### 【0051】

フェニルトリクロロシラン、およびジフェニルジクロロシランの代わりに、メチルトリクロロシラン6.3gを用いた他は合成例2と同様にして、ジシリルベンゼン構造を有するポリマー3を合成した。このポリマー3において、ジシリルベンゼン構造に含まれるケイ素は、ポリマー3に含まれるすべてのケイ素のモル数を基準にして、28.5モル%であった。このポリマーの炭素含有量は25重量%であった。

### 【実施例1】

#### 【0052】

ポリマーAをキシレン溶媒中にて所定の濃度に調整し、スピンドルによりシリコン基板上に塗布した。得られた塗膜を150℃/3分間ホットプレート上でペーリングした後、大気中400℃/30分間焼成した。得られた膜のドライエッティング特性を、エッチャードを用いて評価した。このとき、ガスにはダマシン法において層間絶縁膜をエッティング加工し、エッティングストッパー層で加工を止める場合のモデルガスとして、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>/Arの配合比が5/10/100であるガスG1を用い、トータル・ガス・フローは150 SCCMとした。評価には株式会社アルバック製NE-N5000型エッティング装置を用い、圧力10Pa、温度20℃、アンテナ出力500W、バイアス出力250Wを行った。

#### 【0053】

ポリマー1および2についても同様にキシレン溶液を調製し、同様にスピンドルで塗布し、400℃/30分間焼成して膜を得た。これらについてもポリマーAと同様にドライエッティング特性を評価した。

#### 【0054】

さらに、低誘電性層間絶縁膜に用いられるものの例としてメチルシルセスキオキサン（以下、MSQという）、エッティングストッパー層として用いられるものの例として窒化ケイ素（以下、SiNという）およびテトラエトキシシランから生成させたSiO<sub>2</sub>（以下、TEOS-SiO<sub>2</sub>という）についても同様に評価した。

#### 【0055】

得られた結果は表1に示すとおりである。

#### 【0056】

表1 ドライエッティング特性の評価（低誘電率膜エッティング条件）

使用ポリマー	エッティング速度(Å/分)	選択比*
A	5000	0.9
1	650	7.2
2	510	9.2
MSQ	4670	—
SiN	750	6.2
TEOS-SiO <sub>2</sub>	1190	3.9

\*選択比= (MSQ膜エッティング速度) / (各膜のエッティング速度)

#### 【0057】

前記の各ポリマーから得られた膜と、低誘電率層間絶縁膜として代表的なMSQ膜とを比較すると、本発明による膜のドライエッティング速度は著しく低く、ドライエッティング耐性が優れていることがわかる。特にポリマー2から形成された膜に対するエッティング速度を基準とした、MSQ膜に対するエッティング速度の比、すなわち選択比は、9.2にもおよぶ。

## 【0058】

一方、エッティングストッパー層として用いられる代表的な素材であるSiN、またはTEOS-SiO<sub>2</sub>の選択比は6.2および3.9である。すなわち本発明によるエッティングストッパー層形成用組成物を用いて、ダマシン法による半導体装置の製造を行う場合、本発明によるエッティングストッパー層はドライエッティング耐性が高く、MSQなどの低誘電率層間絶縁膜に対する選択性が優れていることがわかる。

## 【0059】

また、ポリマー1およびポリマー2から得られた膜の比誘電率を測定したところ、3.0および2.9であった。これに対して、CVD法によるSiNの比誘電率は8であり、本発明による膜の誘電率が極めて低いことがわかった。このように本発明によればエッティングストッパー層の誘電率を下げることが可能となり、すなわち半導体装置の実効誘電率を下げることが可能となる。

## 【実施例2】

## 【0060】

ガスとして、デュアルダマシン法において、ハードマスクとしてSiNまたはSiO<sub>2</sub>を用いて、それらの層でエッティングを止める場合のモデルガスである、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/Arの配合比が20/20/100であるガスG2を用いた他は、実施例1と同様の条件で、ポリマー2、SiNおよびTEOS-SiO<sub>2</sub>膜のドライエッティング特性を評価した。得られた結果は表2に示すとおりであった。

## 【0061】

表2 ドライエッティング特性の評価（エッティングストッパー層除去条件）

使用ポリマー	エッティング速度(Å/分)
2	5420
SiN	420
TEOS-SiO <sub>2</sub>	590

## 【0062】

このガス条件では、ポリマー2から形成された膜とSiNまたはSiO<sub>2</sub>ではエッティング速度が大きく異なり、十分な選択比が得られる。すなわち、本発明による組成物を用いて形成させた膜はSiNまたはSiO<sub>2</sub>をハードマスクとして選択的に除去することができる。

## 【実施例3】

## 【0063】

ガスとして、MSQ膜とエッティングストッパー層とを同時に加工する場合のモデルガスである、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Arの配合比が5/10/10/200であるガスG3を用いた他は、実施例1と同様の条件で、ポリマー2、MSQ膜のドライエッティング特性を評価した。得られた結果は表3に示すとおりであった。

## 【0064】

表3 ドライエッティング特性（層間絶縁膜およびドライエッティング膜除去条件）

使用ポリマー	エッティング速度(Å/分)
2	2550
MSQ	2730

## 【0065】

このガス条件では、ポリマー2から形成された膜とMSQ膜とのエッティング速度は同等であり、これらの膜を同時に加工することが可能であることがわかる。

## 【0066】

通常、エッティングストッパー層とMSQ層とで選択比を1に近づける一方で、エッティングストッパー層とSiNまたはSiO<sub>2</sub>とで選択比を大きくすることは困難であり、この点でも本発明によるエッティングストッパー層形成用組成物は優れていることがわかる。

## 【実施例4】

## 【0067】

ポリマー2および3について、実施例1と同様に基板上に膜を形成させた。また、比較として、SiO<sub>2</sub>膜とSiN膜(P-SiN)とを準備した。

**【0068】**

これらの膜について、下記のガスを用いた他は、実施例1と同様にして、エッチング速度を測定した。

G4 : CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Arの配合比が20/20/100であるガス

G5 : C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>/Arの配合比が5/10/100であるガス

**【0069】**

表4

膜種類	エッティングガス種類	
	G4	G5
SiO <sub>2</sub>	4800	700
SiN	200	3400
ポリマー3	800	1000
ポリマー2	50	3400

単位Å/分

**【0070】**

この結果より、ポリマーの炭素含有率が5.5重量%であるポリマー2と、炭素含有率が2.5重量%であるポリマー3とを比較すると、炭素含有率が高いポリマー2から製造された膜は、SiN膜により近似したエッティング速度を示す一方で、SiO<sub>2</sub>膜に対する選択比が大きくなっている。このことから、適当なエッティングガスを使用し、炭素含有率が高いポリマーを用いることで、一般にハードマスクに用いられるSiO<sub>2</sub>に対して、エッティング速度を著しく高くすることができる。ことがわかる。

**【産業上の利用可能性】**

**【0071】**

本発明の活用例として、半導体装置の製造におけるエッティングストッパー層の形成が挙げられる。本発明による組成物を用いて形成させたエッティングストッパー層形成用ケイ素含有材料はエッティングストッパー層として優れたエッティング特性と低誘電率を達成するものである。

**【図面の簡単な説明】**

**【0072】**

【図1】ダマシン法による半導体装置の製造法を示す断面図。

**【符号の説明】**

**【0073】**

101 絶縁膜

102 配線素子

103 絶縁膜

104 エッティングストッパー層

105 開口

106 絶縁膜

107 ビア

108 トレンチ

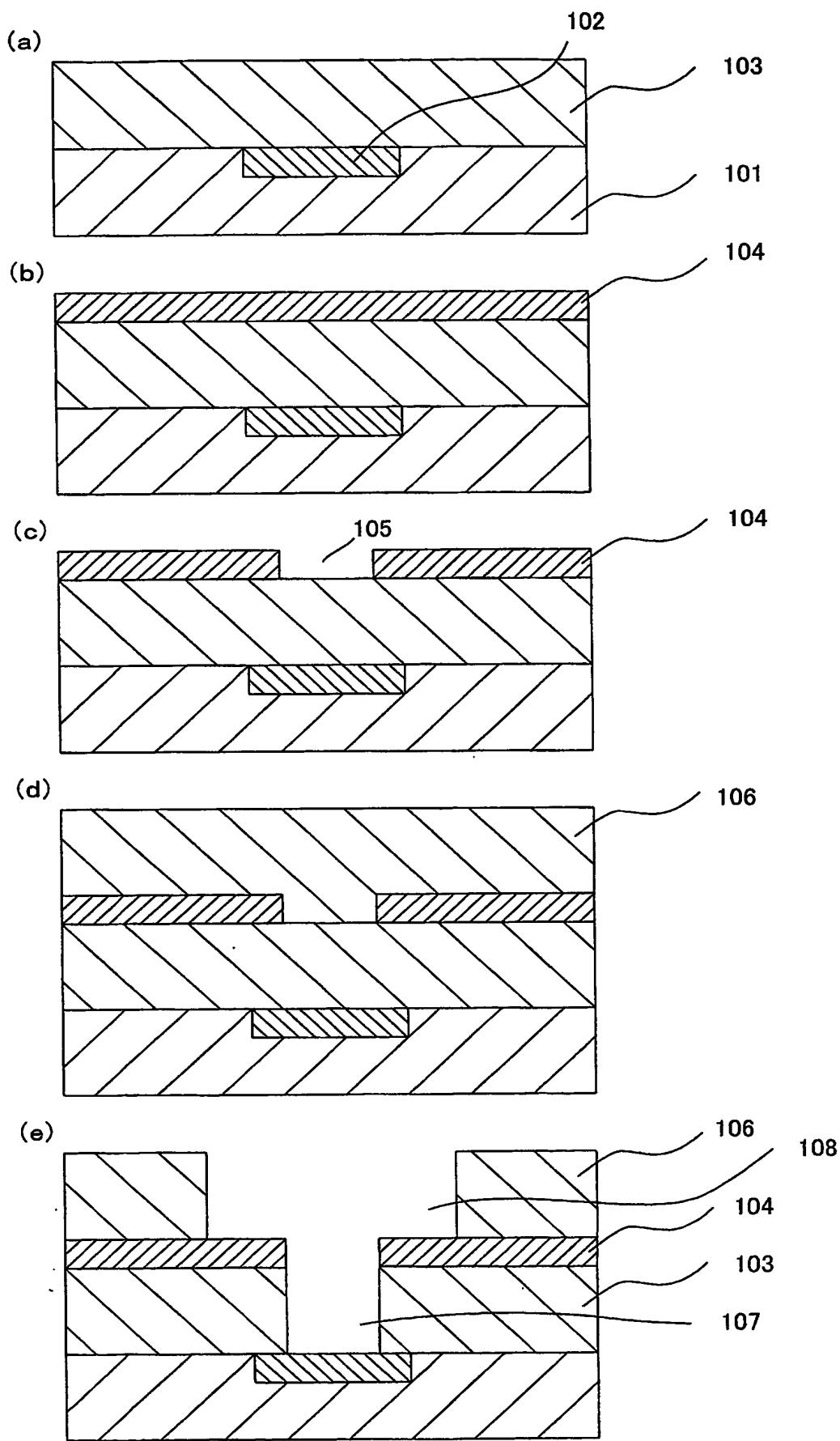
特願2003-352219

ページ： 1/

【書類名】 図面

出証特2004-3095525

【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ドライエッティング選択比と低誘電率とを両立したエッティングストッパー層を形成するための組成物、およびそれを用いた半導体装置の製造法の提供。

【解決手段】 ケイ素含有ポリマーを含んでなるエッティングストッパー層形成用組成物であつて、組成物に含有されるケイ素含有ポリマーがジシリルベンゼン構造を含んでいるエッティングストッパー層形成用組成物、およびそれを用いてエッティングストッパー層を形成させる半導体装置の製造法。

【選択図】 なし

特願 2003-352219

出願人履歴情報

識別番号 [397040605]

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由]

住所変更

東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート

センターオフィス9階

氏名 クラリアント ジャパン 株式会社